

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/002255

International filing date: 03 March 2005 (03.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 10 2004 010 892.7  
Filing date: 06 March 2004 (06.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 27 May 2005 (27.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 10 2004 010 892.7

**Anmeldetag:** 06. März 2004

**Anmelder/Inhaber:** Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 24118 Kiel/DE

**Bezeichnung:** Chemisch stabiler fester Lithiumionenleiter

**IPC:** C 01 G 33/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. April 2005  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

Faust

# Chemisch stabiler fester Lithiumionenleiter



Die Erfindung betrifft einen chemisch stabilen, festen Lithiumionenleiter.

5

Mobile Energiespeicher mit hohen Energiedichten (und hohen Leistungsdichten) werden für eine Vielzahl technischer Geräte benötigt, allen voran für Mobiltelefone und tragbare Computer (z.B. Notebooks). Von herausragender Bedeutung sind dabei wieder aufladbare chemische Energiespeicher, insbesondere Sekundärbatterien und Superkondensatoren.

10

Die bislang höchsten Energiedichten im Bereich 0,2 bis 0,4 Wh/cm<sup>3</sup> werden heute kommerziell mit so genannten Lithiumionenbatterien realisiert. Diese bestehen meist aus einem flüssigen organischen Lösungsmittel (z.B. EC/DEC) mit Lithium-Salz, einer Anode aus Graphit mit interkaliertem Lithium und einer Kathode aus Lithiumkobaltoxid, wobei das Kobalt auch teilweise oder vollständig durch Nickel oder Mangan ersetzt sein kann.

15

Bekanntlich ist die Lebensdauer solcher Lithiumionenbatterien recht begrenzt, so dass sie oft noch während der Lebensdauer des zu versorgenden Gerätes ersetzt werden müssen. Zudem ist die Ersatzbeschaffung gemeinhin teuer und die Entsorgung der Altbatterien problematisch, da einige der Inhaltsstoffe nicht umweltverträglich sind.

20

Im Betrieb erweisen sich die Batterien nach dem Stand der Technik in vielen Anwendungen als nicht ausreichend leistungsfähig (z.B. Offline-Betrieb eines Notebooks max. für wenige Stunden). Für den Einsatz von Elektroden, die höhere Spannungen ermöglichen, beispielsweise 5 V oder mehr, sind die Batterien chemisch instabil; die organischen Elektrolytbestandteile beginnen sich bei Spannungen über 2,5 V zu zersetzen. Der flüssige Elektrolyt stellt ohnehin ein Sicherheitsproblem dar: neben Auslauf-, Brand- und Explosionsgefahr ist auch das Wachstum von Dendriten möglich, was zu einer hohen Selbstentladung und Erhitzung führen kann.

30

Für einige technische Zielsetzungen sind Flüssigelektrolytbatterien grundsätzlich nachteilig, weil sie stets eine Mindestdicke besitzen müssen und somit als dünne Energiespeicher, z.B. auf Chipkarten, nicht einsetzbar sind.

Auch feste Lithiumionenleiter wie etwa  $\text{Li}_{2,9}\text{PO}_{3,3}\text{N}_{0,46}$  (LIPON) sind bekannt und im Labor-  
maßstab in Dünnschichtbatterien verwendet worden. Allerdings besitzen diese Materialien  
allgemein eine deutlich geringere Lithiumleitfähigkeit als Flüssigelektrolyte. Feste Lithiumi-  
onenleiter mit den besten Ionenleitfähigkeiten sind  $\text{Li}_3\text{N}$  und Li- $\beta$ -alumina. Beide Verbindun-  
gen sind sehr empfindlich gegenüber Wasser (Feuchte).  $\text{Li}_3\text{N}$  zersetzt sich schon bei einer  
Spannung von 0,445 V; Li- $\beta$ -alumina ist chemisch nicht stabil.

In der Arbeit von Thangadurai et al. „Novel fast lithium ion conduction in garnet-type  
 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  (M=Nb, Ta)“ (J. Am. Ceram. Soc. **86**, 437-440, 2003) wurde die Granatstruktur  
erstmalig als für die Lithiumionenleitung geeignet erkannt. Insbesondere an der Tantal-hal-  
tigen Verbindung wurde gezeigt, dass Volumen- und Korngrößenleitfähigkeit bei der Granat-  
struktur dazu tendieren, in vergleichbarer Größenordnung zu liegen. Die totale Leitfähigkeit  
liegt damit außerordentlich hoch, sogar über der von Li- $\beta$ -alumina oder von  $\text{Li}_9\text{AlSiO}_8$ , je-  
doch immer noch deutlich unter den Leitfähigkeiten von LISICON oder  $\text{Li}_3\text{N}$ .

Es ist die Aufgabe der Erfindung, einen Festelektrolyten, insbesondere einen festen Lithiumi-  
onenleiter, anzugeben, der eine hohe Lithiumleitfähigkeit, eine geringe elektronische Leitfä-  
higkeit und eine hohe chemische Stabilität hinsichtlich der Lithiumaktivität aufweist.

Die Aufgabe wird gelöst durch einen Festelektrolyten gemäß Anspruch 1. Die Unteransprü-  
che geben vorteilhafte Ausgestaltungen an.

Folgende Abbildungen dienen der Erläuterung der Erfindung:

Fig. 1 zeigt eine Einheitszelle der Kristallstruktur von  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  (M=Nb, Ta);

Fig. 2 zeigt die gemessene Leitfähigkeit von  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  im Vergleich mit ande-  
ren festen Lithiumionenleitern.

Im bereits bekannten granatartigen Lithiumionenleiter nach Thangadurai et al. sind die  $\text{NbO}_6$   
bzw.  $\text{TaO}_6$  Oktaeder von sechs  $\text{Li}^+$ -Ionen und zwei Leerstellen umgeben. In Fig. 1 sind die  
Oktaeder grafisch dargestellt zusammen mit Lanthanatomen (große Kugeln) und Lithiumi-  
onen (kleine Kugeln). Die Leerstellen lassen sich ebenfalls besetzen, wenn man pro Einheits-  
zelle ein Lanthan-Atom durch ein Erdalkalimetall, insbesondere Kalzium, Strontium oder

5

Barium, ersetzt und bei der Herstellung des Materials für Lithiumüberschuss sorgt. Hierdurch ist eine höhere Lithiumleitfähigkeit zu erreichen.

Bei der systematischen Untersuchung aller Materialien der Stöchiometrie  $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{B}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba} / \text{B} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) zeigt sich, dass besonders die Tantal-haltigen Strukturen vorteilhafte Eigenschaften besitzen, insbesondere jene mit Sr oder Ba auf A-Plätzen.

Die Lithiumleitfähigkeit von  $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) liegt mit  $10^{-5} \text{ S/cm}$  bei  $20^\circ\text{C}$  um eine Größenordnung höher als die von LIPON. Die elektronische Leitfähigkeit ist hingegen vernachlässigbar gering. Die polykristallinen Proben zeigen keinen großen Korngrenzenwiderstand, was darauf hindeutet, dass Ladungstransport durch das Volumen den Widerstand bestimmt. Dies ist ein weiterer wesentlicher Unterschied zu vielen anderen bekannten festen Lithiumionenleitern. Da der Granat eine 3D-isotrope Struktur besitzt, ist die Lithiumleitung dann ebenfalls dreidimensional, d.h. ohne Vorzugsrichtung möglich.

Fig. 2 zeigt die gemessene Leitfähigkeit von  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  im Vergleich mit verschiedenen bisher bekannten, festen Lithiumionenleitern. Das erfindungsgemäße Material besitzt sehr hohe ionische Leitfähigkeiten, die sich mit denen von  $\text{Li}_{2.5}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_4$  oder sogar  $\text{Li}_3\text{N}$  vergleichen lassen.

$\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) erweist sich darüber hinaus überraschend als chemisch sehr stabil. Das Material zeigt insbesondere keine erkennbaren Veränderungen unter Erwärmung im Kontakt mit geschmolzenem Lithium, was es erlaubt, Elektroden selbst aus elementarem Lithium zu verwenden. Bei Temperaturen bis  $350^\circ\text{C}$  und Gleichspannungen bis  $6 \text{ V}$  zeigen sich keine chemischen Zersetzungen, wodurch der Elektrolyt in Sekundärbatterien mit Spannungen oberhalb  $5 \text{ V}$  eingesetzt werden kann.

Beispiel: Herstellung von Pellets aus  $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$ )

Für die Herstellung der Proben, die den Festkörperelektrolyten bilden, wird ein Oxid der ungefähren Zusammensetzung  $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) benötigt, das aus Nitraten, Nitrat-oxiden oder Lithiumhydroxiden durch Mahl- und Temperprozesse gewonnen wird. Das  $\text{La}_2\text{O}_3$  wird bei  $900^\circ\text{C}$  vierundzwanzig Stunden getrocknet. Der Gewichtsverlust des Lithiums beim Tempern der Proben wird durch eine Überschusseinwaage von  $10\%$  des Lithiumsalzes aus-

geglichen.  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  können zugegeben werden, die sich beim Tempern in Oxide umwandeln.

Das Pulver wird in Kugelmøhlen mit Zirkonoxidkugeln mehr als zwölf Stunden in 2-Propanol gemahlen und sechs Stunden bei 700 °C getempert. Das Reaktionsprodukt wird bei isostatischem Druck in Pellets oder andere Formstücke gepresst, bei 900 °C vierundzwanzig Stunden gesintert, und dabei werden die Proben mit dem Pulver der gleichen Zusammensetzung abgedeckt, um übermäßige Verluste des Lithiumoxids zu vermeiden. Der so entstandene Festkörperelektrolyt bildet den Ausgangsstoff für Lithiumionenbatterien.

Für die Herstellung der Festkörperelektrolytproben ist es auch möglich, ein Oxid der Zusammensetzung  $\text{Li}_6\text{Ala}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) zu benutzen, das höchste stöchiometrische Reinheit (> 99 %) aufweist. Dieses Material ist ebenfalls chemisch stabil gegenüber Reaktionen mit reinem Lithium. Es wird ein 10 %-iger Gewichtsüberschuss von  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  hinzugefügt, um den Verlust von Lithium während des Temperns, das wie oben beschrieben ausgeführt wird, auszugleichen. Der Mahlvorgang des Pulvers wird ebenfalls wie oben ausgeführt.

7

Patentansprüche

1. Fester Lithiumionenleiter, gekennzeichnet durch die stöchiometrische Zusammensetzung  $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{B}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba} / \text{B} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ).
2. Fester Lithiumionenleiter nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die stöchiometrische Zusammensetzung  $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$ ).
3. Fester Lithiumionenleiter nach Anspruch 1 der 2, gekennzeichnet durch eine granatartige Kristallstruktur.
4. Fester Lithiumionenleiter nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass er bei Lithium-Aktivitäten entsprechend einer Spannung bis 5 V gegenüber elementarem Lithium stabil ist.
5. Verfahren zur Herstellung eines festen Lithiumionenleiters nach einem der vorangehenden Ansprüche gekennzeichnet durch Zugaben von  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .
6. Verfahren zur Herstellung eines festen Lithiumionenleiters nach einem der vorangehenden Ansprüche gekennzeichnet durch Zugabe von  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
7. Verfahren zur Herstellung eines festen Lithiumionenleiters nach einem der vorangehenden Ansprüche gekennzeichnet durch Mahlen in 2-Propanol mit Zirkonoxid-Kugelmöhlen.

## Zusammenfassung

Fester Lithiumionenleiter mit der stöchiometrischen Zusammensetzung

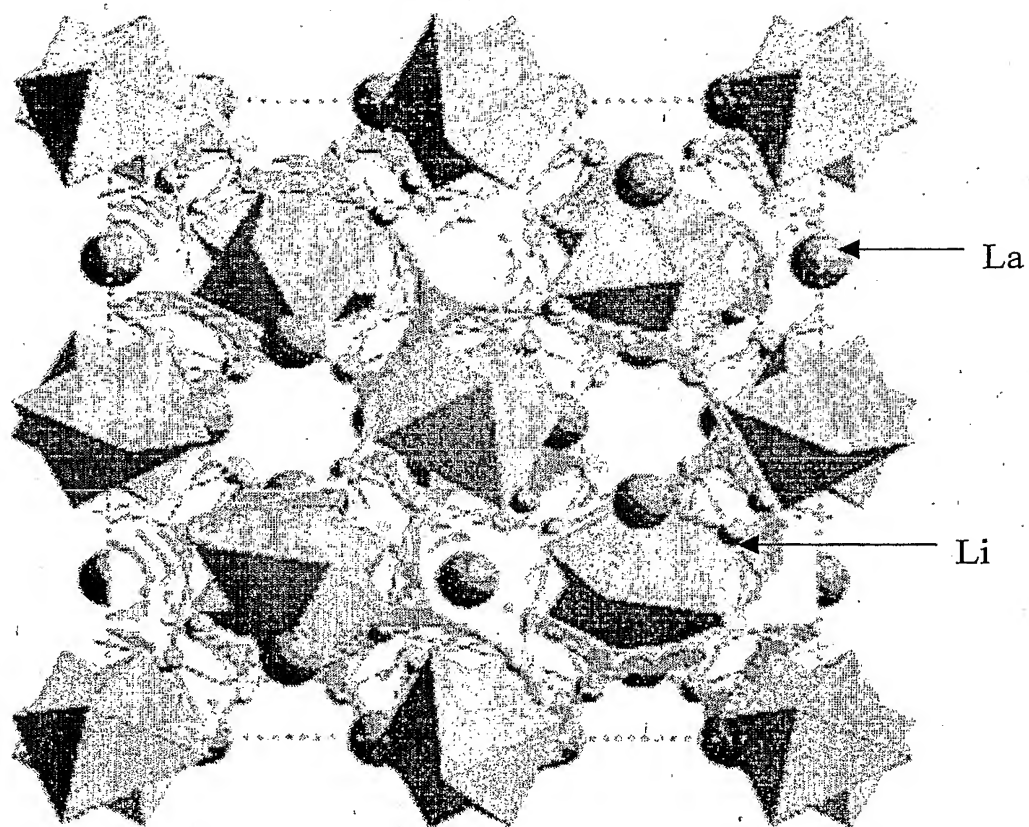
$\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{B}_2\text{O}_{12}$  (A= Ca, Sr, Ba / B= Nb, Ta)

5

oder

$\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$  (A= Sr, Ba).





5

Fig. 1

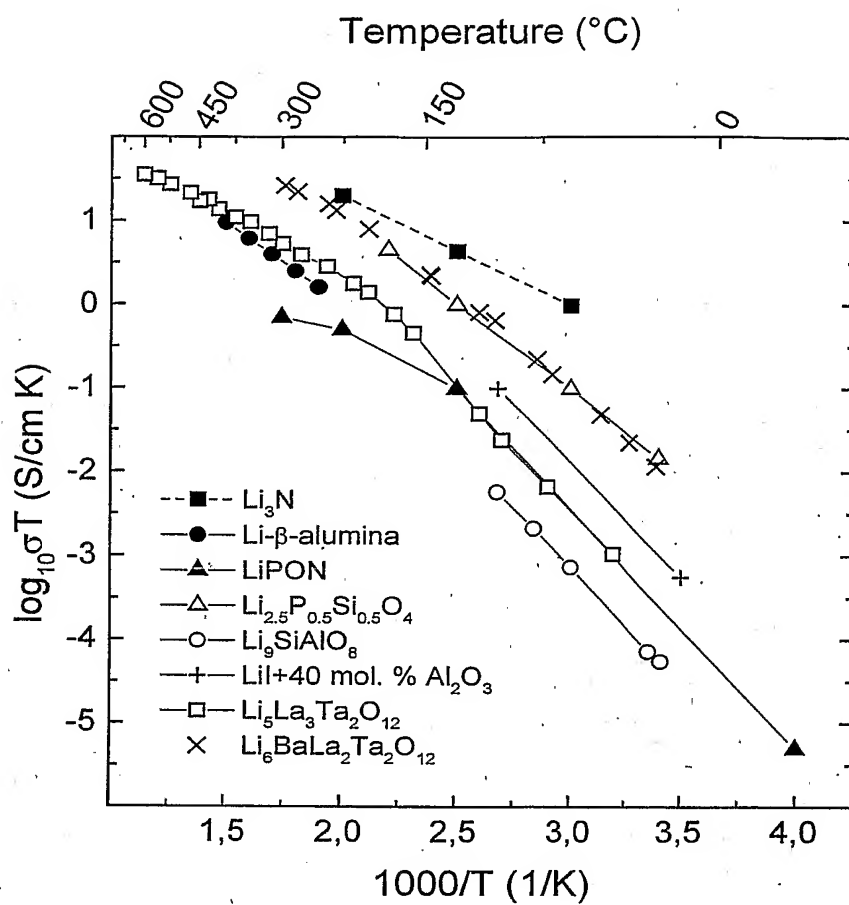


Fig. 2